

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-106859

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>C 09 B 45/14  
C 07 F 15/00  
15/06

識別記号

庁内整理番号

7433-4H  
7327-4H  
7327-4H

⑯ 公開 昭和60年(1985)6月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 金属錯塩化合物

⑱ 特 願 昭58-212603

⑳ 出 願 昭58(1983)11月14日

㉑ 発 明 者 鈴 木 信 夫 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所 東京分室内

㉒ 発 明 者 倉 橋 丈 夫 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所 東京分室内

㉓ 発 明 者 本 橋 克 一 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所 東京分室内

㉔ 発 明 者 杉 山 源 平 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所 東京分室内

㉕ 出 願 人 保土谷化学工業株式会 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号  
社

最終頁に続く

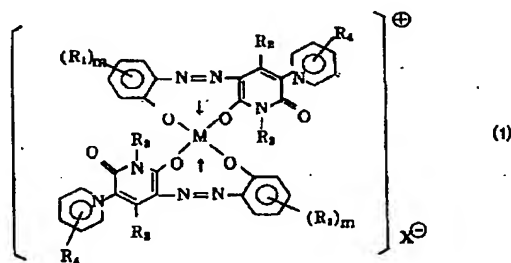
明 細 書

## 1. 発明の名称

金属錯塩化合物  
特許請求の範囲

## 2. 特許の請求範囲

下記一般式



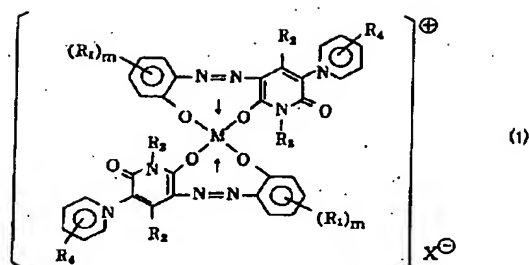
(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、炭素数2～5のアシル基、アミノカルボニル基、炭素数2～5のアルキルアミノカルボニル基、炭素数1～5のアルキルスルホニル基、アミノスルホニル基、炭素

数2～5のアシルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子を改わし、mは1～4の整数であり、mが2以上の場合、R<sub>1</sub>は互いに相違した置換基であることもでき、R<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基を改わし、R<sub>3</sub>は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基を改わし、R<sub>4</sub>は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子を改わし、Mは、クロム原子、或いはコバルト原子を改わし、X<sup>⊖</sup>は、アニオンを改わす。)で改わされる2:1型金属錯塩化合物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は金属錯塩化合物に関するものである。

さらに詳細には、本発明は下記一般式(1)



(式中、 $R_1$ は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~5のアルコキシカルボニル基、炭素数2~5のアシル基、アミノカルボニル基、炭素数2~5のアルキルアミノカルボニル基、炭素数1~3のアルキルスルホニル基、アミノスルホニル基、炭素数2~5のアシルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、 $m$ は1~4の整数であり、 $m$ が2以上の場合、 $R_1$ は互いに相違した置換基であることもでき、 $R_2$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロ

ビニル基を脱わし、 $R_1$ は、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基を脱わし、 $R_2$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子を脱わし、 $M$ は、クロム原子、或いはコバルト原子を脱わし、 $X^{\ominus}$ は、アニオンを脱わす。)で脱わされる新規な2:1型金腐蝕塩化合物である。

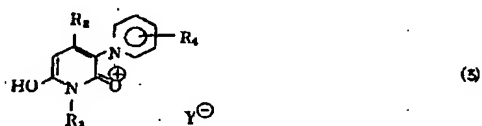
一般式(1)で表わされる新規な金属錯塩化合物は種々の用途に於て有用であるが、特に電子写真現像剤の電荷制御作用に優れており、本発明の金属錯塩化合物を含有する電子写真現像剤は極めて安定した帯電特性を示す。その他、本発明の金属錯塩化合物は、天然繊維、合成繊維およびプラスチックの染色色に用いても高い堅牢性を有し有用である。

本発明の金属錯塩化合物は、下記一般式(2)

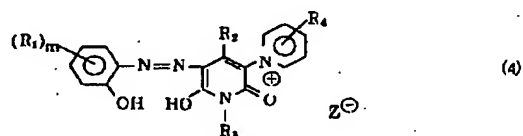


(式中、 $R_1$ 、 $m$ は前に定義した通りである。)で

投与されるジアゾ成分を常法によりジアゾ化し、  
このジアゾ化合物を下記一般式(3)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は前に定義した通りであり、 $Y^{\ominus}$ はアニオンを表わす。)で表わされるカップリング成分と常法に従いカップリングすることにより、下記一般式(4)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $m$ は前に定義した通りであり、 $Z^{\ominus}$ はアニオンを表わす。)で表わされるモノアゾ化合物を合成し、次にこのモノアゾ化合物を水、或いは有機溶媒中、常法によりクロム

化付与剤、或いはコバルト化付与剤で処理して高収率で得ることが出来る。

本発明で用いられる上記一般式(2)で表わされるジブレン成分としては、例えば3-クロロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-2-アミノフェノール、4-ブロム-2-アミノフェノール、5-ブロム-2-アミノフェノール、4-ロード-2-アミノフェノール、3, 5-ジクロロ-2-アミノフェノール、4, 6-ジクロロ-2-アミノフェノール、3, 4, 6-トリクロロ-2-アミノフェノール、4-ニトロ-2-アミノフェノール、5-ニトロ-2-アミノフェノール、6-クロロ-4-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-6-ニトロ-2-アミノフェノール、6-ブロム-4-ニトロ-2-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、4-ヒープチル-2-アミノフェノール、4-ヒ-オクチル-2-アミノフェノール、4, 5-ジメチル-2-アミノフェノール、4-メトキシ-2-アミノ

フェノール、4-メチル-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4-ブロム-5-メチル-2-アミノフェノール、4-シアノ-2-アミノフェノール、4-アセチル-2-アミノフェノール、4-メトキシカルボニル-2-アミノフェノール、4-アミノカルボニル-2-アミノフェノール、4-エチルアミノカルボニル-2-アミノフェノール、4-アミノスルホニル-2-アミノフェノール、4-プロピルスルホニル-2-アミノフェノール等があげられる。

また一般式(3)で表わされるカップリング成分としては、N-(2-オキソ-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド、N-(2-オキソ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド、N-(1,4-ジメチル-2-オキソ-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド、N-(2-オキソ-4-エチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)

ピリジニウムクロリド、N-(2-オキソ-4-シアノ-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド、N-(2-オキソ-4-ニトロ-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド、N-(1-プロピル-2-オキソ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド、N-(1-ローブチル-2-オキソ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド、N-(1-(2-クロロフェニル)-2-オキソ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド、4-メチル-N-(2-オキソ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド、5-クロロ-N-(2-オキソ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリドの混合物に注加しカップリング反応を行った後、次の精造式

チル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリド等があげられる。

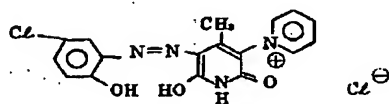
モノアゾ化合物の錯塩化時の好適な溶媒としては、水、エチレングリコール、メチルセロソルブジエチレングリコール、メタノール、ジメチルホルムアミド、トリエタノールアミン等の単独或いは混合物があげられる。金属化剤としては、クロムサリチル酸ナトリウム、ギ酸クロム、酢酸クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、酢酸コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト等があげられる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例中、部とは重量部を表わす。

#### 実施例 1

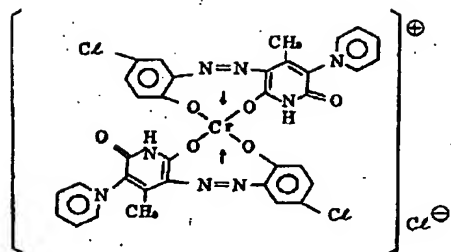
1.44部の4-クロロ-2-アミノフェノールを26部の濃塩酸および水400部と共にかきまぜた後、氷冷し0〜5℃とし、亜硝酸ナトリウム9部を加え、同温度でジアゾ化した。このジアゾ化物を、水400部、10部の水酸化ナトリウムおよび20.5部のN-(2-オキソ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-3-イル)ピリジニウムクロリドの混合物に注加しカップリング反応を行った後、次の精造式

を有するモノアゾ化合物を単離した。



を有するモノアゾ化合物を単離した。

このモノアゾ化合物を1.50部のメチルセロソルブに溶解し、17.4部のクロムサリチル酸ナトリウムを加え90〜95℃で3時間かきまぜクロム化を行った後、30℃まで冷却し、塩酸を加えコンゴレッド酸性として常温で生成物を単離し、50〜60℃で減圧乾燥して下記式で示される赤褐色微粉末のクロム錯塩化合物58.2部を得た。この錯塩化合物のメタノール溶媒中での最大吸収波長は522nmであった。この錯塩化合物とメチレンローブチルメタアクリレート及びカーボンブラックから成る電子写真現像剤を使用して、き

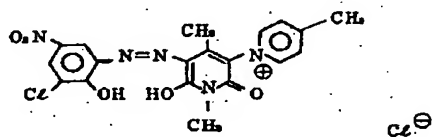


わめて鮮明な画像を得ることができた。

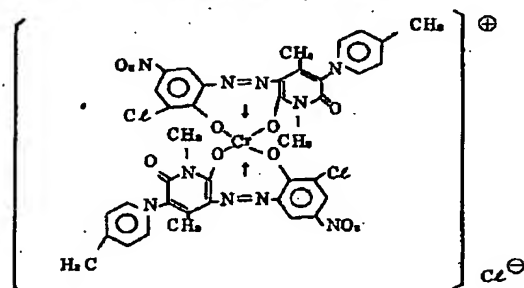
本実施例で使用したカップリング成分は、N-カルバモイルメチルピリジニウム クロリドとアセト酢酸エチルをエタノール中、水酸化ナトリウムを触媒に用い、加熱かくはんして合成することができる。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様にして得た下記構造式



のモノアゾ染料 4.4.2 部を 1.4.0 部のエチレンジアミンに溶解し 1.7.4 部のクロムサリチル酸ナトリウムを加え 100~105℃で 3 時間かきまぜクロム化を行った後、20℃まで冷却し、以下実施例 1 と同様に処理し、下記式



で示される褐色の粉末 4.4 部を得た。

このクロム錯塩化合物をジメチルホルムアミド中で最大吸収波長を測定すると 528 mμであった。

#### 実施例 3~20

実施例 1, 2 に準じて錯塩化合物を得た。この錯塩化合物の構造式、最大吸収波長および外観を次表にまとめた。

実施例	モノアゾ化合物		錯塩化合物		
	ジアゾ成分 一般式 (2)	カップリング成分 一般式 (3)	中心 金属	最大吸収波長 (mμ)	外観
3			Cr	526	茶褐色粉末
4			"	529	"
5			"	527	"
6			"	538	赤褐色粉末

実施例	モノアゾ化合物		錯塩化合物		
	ジアゾ成分 一般式 (2)	カップリング成分 一般式 (3)	中心 金属	最大吸収波長 (mμ)	外観
7			Cr	528	赤褐色粉末
8			"	526	茶褐色粉末
9			"	528	赤褐色粉末
10			"	535	"

実施例	モノアゾ化合物		錯塩化合物		
	ジアゾ成分 一般式 (2)	カップリング成分 一般式 (3)	中心金属	最大吸収波長 (nm)	外観
11			Cr	520	茶褐色粉末
12			"	521	"
13			"	540	"
14			Co	518	"

実施例	モノアゾ化合物		錯塩化合物		
	ジアゾ成分 一般式 (2)	カップリング成分 一般式 (3)	中心金属	最大吸収波長 (nm)	外観
15			Cr	538	褐色粉末
16			"	531	"
17			"	535	赤褐色粉末
18			"	527	"

実施例	モノアゾ化合物		錯塩化合物		
	ジアゾ成分 一般式 (2)	カップリング成分 一般式 (3)	中心金属	最大吸収波長 (nm)	外観
19			Co	516	赤褐色粉末
20			"	526	茶褐色粉末

第 1 頁の続き

②発 明 者 酒 井 隆 行 東京都北区神谷三丁目 7 番 6 号 保土谷化学工業株式会社  
中央研究所 東京分室内